

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DERWENT-ACC-NO: 1973-05495U

DERWENT-WEEK: 197305

COPYRIGHT-2003-DERWENT-INFORMATION-LTD

TITLE: Suspensions of brittle bodies - prodn which are evenly dispersed in a liquid suspension medium

PATENT-ASSIGNEE: UNILEVER NV (UNIL)

PRIORITY-DATA: 1971GB-0031029 (July 2, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 2232131 A			000	
FR 2144712 A			000	

INT-CL (IPC): B01F 17/00; B01J 13/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2232131A

BASIC-ABSTRACT:

A stable suspension of brittle bodies (e.g. capsules having walls of a natural or synthetic polymer or gel) in a liq. suspension medium is prepd. by entraining the brittle bodies in a liq. vehicle so as to give a mixt. which is fed into a receptacle at the same rate together with the suspension medium. Damage to the brittle bodies is avoided, the process being used in prepn. e.g. of detergent compsns., for incorporation of pleasant tasting or attractively coloured ingredients into foodstuffs such as iced drinks, ice-cream, mayonnaise, and also for cosmetic articles mfr. e.g. nail lacquer.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2232131A

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

DERWENT-CLASS: D13 D21 D25 J02

CPI-CODES: D03-H01; D08-B01; D08-B02; D11-D01; J02-A01;

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

B 01 f, 17/00

B 01 j, 13/02

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

12 s

12 c, 3

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2232 131

Aktenzeichen: P 22 32 131.9

Anmeldetag: 30. Juni 1972

Offenlegungstag: 18. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum:

2. Juli 1971

33

Land:

Großbritannien

41

Aktenzeichen:

31029-71

64

Bezeichnung:

Herstellung von Dispersionen

61

Zusatz zu:

—

62

Ausscheidung aus:

—

71

Anmelder:

Unilever N. V., Rotterdam (Niederlande)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Werth, A. van der, Dr.-Ing.; Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.;
Patentanwälte, 2000 Hamburg und 8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Hampson, Brian Harry, Bromborough, Wirral Cheshire
(Großbritannien)

DT 2232 131

Patentanwälte
Dr. Ing. A. van der Werth
Dr. F. Lederer
21 Hamburg 90
Wilstorfer Straße 32

29. Juni 1972

C 479 Idn.

UNILEVER N.V., Museumpark 1, Rotterdam/Holland

Herstellung von Dispersionen

Priorität: 2. Juli 1971, Großbritannien, Nr. 31029/71

Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung von Dispersionen aus brüchigen Körpern, welche gleichmässig in einer Suspensionsvermögen besitzenden Flüssigkeit dispergiert sind.

Brüchige oder zerbrechliche Körper, beispielsweise Tröpfchen oder Kapseln, welche einem Bruch- oder Reissdruck über 500 gm/cm^2 nicht widerstehen, weisen Probleme auf bei ihrem Dispergieren in einem flüssigen Medium. Reissdruck wird definiert als die allmählich ausgeübte Kraft, welche benötigt wird, um Reißen oder Brechen zu verursachen, dividiert durch die Querschnittsfläche des Körpers. Solche brüchigen Körper, wenn trocken, pflegen aussergewöhnlich spröde zu sein. Manche zerbrechlichen Körper können nicht getrocknet werden, nämlich solche, in welchen das Tröpfchen oder die Wand seinen Charakter beim Trocknen verändert. Unmittelbares Vermischen durch Verrühren der nassen oder trockenen Körper in dem Medium schädigt diese und beeinträchtigt in nachteiliger Weise das Aussehen der schliesslichen Dispersion. Dies kann wichtig sein, wenn die Körper eine in ästhetischer Hinsicht anspruchsvolle Wirkung hervorrufen sollen. Mechanische Beschädigung der Wand der zerbrechlichen Kapseln kann die

leidige Folge des Auslaufens des Kerns in das Medium haben. Diese Schädigung vernichtet den üblichen Zweck der Einkapselung, nämlich Erhaltung des Kerns in seiner Wirksamkeit nur bei der Verwendung der Dispersion, z.B. bei der Lösung in Wasser oder zum Schutz des Kerns gegen seine Umgebung des flüssigen Mediums, wie bleichende oder lichtempfindliche Materialien.

Die Herstellung einer gleichmässigen Dispersion von Körpern in einer Flüssigkeit mit Suspensionsvermögen bietet auch ein Problem. Eine gleichmässige Dispersion ist eine solche, worin die Wahrscheinlichkeit, dass ein kleines Volumen an Flüssigkeit einen der dispergierten Körper enthält, in der Flüssigkeit konstant bleibt und nicht von dem Ort dieses kleinen Volumens innerhalb der Flüssigkeitsmasse abhängt. Das flüssige Medium wird leicht so ausgewählt, um das Suspendiervermögen zu besitzen, welches für die darin zu dispergierenden spezifischen Körper geeignet ist. Methoden, um solche Medien herzustellen, sind beispielsweise internes micellares Strukturieren oder Strukturieren durch Einschluss eines geeigneten Tons in den Ansatz. Wenn einmal ein Körper in einer solchen Flüssigkeit suspendiert ist, wird sich der Ort des Körpers nicht ändern, wenn nicht das Medium geschüttelt oder gerührt wird. Jegliches Vermischen durch Verrühren, um Verlagerung der suspendierten Körper zu bewirken und die geforderte gleichmässige Beladung an den Körpern zu erhalten, beschädigt diese unvermeidlich.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, welches eine gleichmässige Suspension zerbrechlicher Körper in einem suspendierenden flüssigen Medium liefert.

Demgemäss schafft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer beständigen Suspension zerbrechlicher, gleichmässig in einem flüssigen suspendierenden Medium dispergierter Körper, wobei die Körper in einer Trägerflüssigkeit mitgenommen werden, um eine Mischung zu ergeben, welche im Gleichstrom mit dem Medium in einen Behälter eingespeist wird.

Die zerbrechlichen Körper können in einer beliebigen Weise hergestellt sein. Typische zerbrechliche Körper sind Kapseln mit flüssigem Kern. Typische Flüssigkeiten für die Kerne sind Mineralöle, ätherische Öle, Lösungen eines Germizids oder Detergens, oder ^{Geschmacks-} / stoffe. Das einkapselnde Material kann ein einen wasserlöslichen Film bildendes Polymer sein, z.B. Polyvinylalkohol, ein natürliches oder synthetisches Polymer oder Gel, wie Gelatine oder Carrageen.

Die suspendierenden flüssigen Medien können in beliebiger Weise erhalten sein. Typische flüssige Medien sind flüssige Detergenskompositionen, wie sie zum Geschirrspülen, für Shampoos oder Schaumbäder benutzt werden, Mineralöl, Textilbehandlungsmittel und Textilausrüstungsmittel. Jedoch ist das Medium strukturiert, sein Fließwert kann begrenzt sein und sein Suspendiervermögen wird in entsprechender Weise beschränkt sein. Je grösser der Fließwert des suspendierenden Mediums ist, um so grösser ist die zulässige Differenz zwischen der Dichte des Mediums und der Dichte der suspendierten Tröpfchen. Ein Ausdruck für die zulässige Differenz in der Dichte ist

$$\left| \rho_s - \rho_1 \right| < \frac{3}{2} \frac{\pi}{dg} R$$

worin bedeuten:

ρ_s = scheinbare Dichte des suspendierten Tröpfchens
bzw. Kapsel

ρ_1 = Dichte des suspendierenden Mediums

d = Durchmesser des suspendierten Tröpfchens bzw.
Kapsel

R = Fließspannung

g = Schwerkraftbeschleunigung

(alles in übereinstimmenden Einheiten)

Die Grade der Beladung mit den Körpern in dem Medium können naturgemäss entsprechend den geforderten Eigenschaften der fertigen Dispersion schwanken. Die Beladung kann bestimmt werden durch die technische Wirkung, welche bei der Verwendung

der Körper erzielt werden soll. Die Beladung kann auch bestimmt werden durch das gewünschte Aussehen, z.B. wird ein "besetztes" Aussehen erhalten, wenn 3-4 Kapseln von 3 mm Durchmesser pro cm^3 transparentes Medium dispergiert werden, und ein "geräumiges" Aussehen wird erhalten, wenn nur eine Kapsel von 3 mm Durchmesser pro cm^3 eines transparenten Mediums dispergiert ist.

Das Einspeisen im Gleichstrom von Körpern und Medium sichert eine im wesentlichen gleichmässige Dispersion.

Die Trägerflüssigkeit muss inert gegenüber den Körpern sein, welche sie mitnimmt, und darf das Medium in keiner Weise beeinträchtigen, welche nachteilig für das schliessliche Mittel sein könnte. Dies kann sich beziehen auf das Aussehen und/oder die technischen Eigenschaften. Als Trägerflüssigkeit kann eine leicht verdünnte Form des flüssigen Mediums benutzt werden, welche kein Suspensionsvermögen besitzt und mit dem flüssigen Medium verträglich ist.

Die Trägerflüssigkeit sollte eine solche Viskosität besitzen, dass sie als Polster für die Körper wirkt und auch ihnen erlaubt, sich in einem ausreichenden Grade zu verdichten, um sie in das Medium mit einer angemessenen Beschickung zu tragen. Die Erfindung kann angewendet werden mit Körpern, z.B. Kapseln oder Tröpfchen, welche leichter oder schwerer als die Trägerflüssigkeit sind: schwerere Tröpfchen sind im allgemeinen bevorzugt, da sie leichter in die Trägerflüssigkeit zu beschicken sind. Die Dichte und Viskosität der Trägerflüssigkeit sollten solche sein, dass die Endgeschwindigkeit der in dem Fluidum unter der Einwirkung der Schwerkraft fallenden (oder steigenden) Körper hoch genug ist, um die Beladung zu erleichtern. Typische Viskositäten sind 2-100, vorzugsweise 5-50 Centipoisen mit Dichten, welche sich von denjenigen der Körper um 0,02 bis 0,05 gm/cm^3 unterscheiden (Endgeschwindigkeit von Kapseln mit 3 mm Durchmesser unter Bedingungen von 5 Centipoisen Viskosität und einer Dichtedifferenz von 0,05 gm/cm^3 ist 2,5 cm/Sek., bei 50 Centipoisen und 0,02 Dichtedifferenz ist sie 0,2 cm/Sek.). Die Gleichstromeinspeisung der Körper in der Trägerflüssigkeit und des flüssigen

Mediums wird zweckmässigerweise durch Anwendung geringe Drucke auf jede der Flüssigkeiten bewirkt. Messgeräte regeln die relativen Mengen an Körpern in Trägerflüssigkeit und des flüssigen Mediums. Zweckmässigerweise werden die zu dispergierenden Körper in einem geschlossenen mit der Trägerflüssigkeit gefüllten Gefäss gehalten. Wenn mehr Trägerflüssigkeit oben oder unten in das Gefäss gepumpt wird, werden Körper in Trägerflüssigkeit durch eine Leitung zu dem Boden oder der Spitze des Gefässes getragen - der Durchmesser dieser Leitung soll mindestens das Zweifache desjenigen der zerbrechlichen Körper sein. Das Ende der Leitung, durch welche die Kapseln fliessen, ist vorzugsweise konzentrisch in einem weiteren Rohr gelegen, entlang welchem das suspendierende flüssige Medium gepumpt wird. Vorzugsweise sollten die Fliessrichtungen die gleichen sein. Die relativen Strömungsverhältnisse an Körpern und suspendierendem flüssigem Medium können gesteuert werden durch Einstellung der relativen Geschwindigkeiten der Pumpen für die Trägerflüssigkeit und das flüssige Medium.

Die Bildung einer gleichmässigen Dispersion ist eine Funktion der beschriebenen Einrichtung; die Beständigkeit der Dispersion ist eine Funktion der physikalischen Eigenschaften des suspendierenden Mediums.

Das erfindungsgemässe Verfahren hat den weiteren Vorteil der Herstellung von Dispersionen mit einem überraschend kleinen Grad ^{an} Luftgehalt.

Obwohl die nachfolgenden Beispiele sich auf Anwendungen auf dem Gebiet des Geschirrspülens beziehen, dienen sie nur zur Erläuterung und nicht zur Beschränkung. Die Erfindung kann verwendet werden zur Herstellung beständiger gleichmässiger Dispersionen zerbrechlicher Körper in einer beliebigen Flüssigkeit, welche strukturiert ist, wenn die Dispersion hergestellt wird, oder welche strukturiert wird, z.B. durch Abkühlen und Gelbildung, bevor die dispergierten Körper sich in merklicher Menge absetzen. Nicht-Detergensanwendungen schliessen die Einverleibung von wohlschmeckenden und/oder gefärbten zerbrechlichen Körpern in Eisgetränken, Breien

oder Fruchtgetränken oder Mayonaisen ein. Andere Anwendungen schliessen ~~g~~^z färbte Körper in Haarshampoos, beispielsweise mit G halten an Haarpflegemittel, gefärbte Körper in einer Zahnpaste oder in einem Nagellack ein.

Die Erfindung wird jetzt noch an den Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Ein Verfahren zur Herstellung einer beständigen Suspension aus zerbrechlichen Kapseln von 3mm Durchmesser und scheinbarer Dichte von $1,11 \text{ gm/cm}^3$ mit einer "Methocel"-(Warenzeichen)-Wand, welche einen Titandioxyd/flüssigen Paraffinkern besitzt, bei einer Beladung mit einer Kapsel pro cm^3 des Mediums in einem tonstrukturierten flüssigen Medium von einer Dichte von $1,12 \text{ gm/cm}^3$ aus folgendem für Geschirrspülen geeigneten Ansatz.

	<u>Gew. %</u>
Natriumalkyl (8-13 C)benzolsulfonat	11,1
Natrium $\text{C}_{14}:\text{C}_{16}$ olefinsulfonat	16,7
Cocosölmonoäthanolamid	5,5
Natriumxylolsulfonat	5,0
Harnstoff	2,0
"Laponite S"(Warenzeichen)	1,0
Natriumsulfat und -chlorid	6,0
Zitronensäure	1,0
Wasser	<u>51,7</u>
	100,0

Die obigen Kapseln, benetzt durch eine 10%ige Natriumsulfatlösung aus ihrer Lagerung, werden in ein 250 cm^3 Gefäß mit konischem Boden fallen gelassen, welches eine Entlüftung besitzt und etwa 100 cm^3 Trägerflüssigkeit von 1,07 Dichte und einer Viskosität von 10 Centipoisen enthält. Der Ansatz der Flüssigkeit ist der folgende:

	<u>Gew. %</u>
Natriumalkyl 8-13 C benzolsulfonat	2,8
Natrium $\text{C}_{14}:\text{C}_{16}$ olefinsulfonat	4,2
Cocosölmonoäthanolamid	1,4
Natriumxylolsulfonat	1,3

Harnstoff	<u>Gew. %</u> 0,5
Natriumsulfat und -chlorid	5,3
Zitronensäure	0,3
Wasser	<u>84,2</u> 100,0

Das Gefäss wird mit der Trägerflüssigkeit vollgepumpt, die Entlüftung wird geschlossen und eine 7 mm Durchmesser Leitung an der Basis des Gefässes wird geöffnet. Mehr Trägerflüssigkeit wird in das Gefäss in einem Verhältnis von etwa 4 cm³/Minute eingepumpt und ein dichter Strom von Kapseln in Trägerflüssigkeit (mit einem Gehalt von etwa 40 Volum-% Kapseln) verlässt das Gefäss am Boden. Das Ende der 7 mm Durchmesser Leitung ist konzentrisch in einem Rohr von 25 mm Durchmesser gelegen. Das grössere Rohr führt flüssiges Medium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 cm³/Minute. Kapseln verlassen die 7 mm Durchmesser Leitung und tauchen in das flüssige Medium in einem Verhältnis von etwa 100/Min. ein.

Obwohl die Kapseln sogar durch eine so kleine Kraft wie 2 gm Gewicht zerrissen werden, wurde eine geringere Schädigung als 1 Kapsel pro Liter gefunden. Die Kapseln werden gleichmässig dispergiert und die schliessliche Dispersion ist beständig über mindestens 6 Monate ohne jegliche Einwirkung auf die Eigenschaften der Kapseln.

Beispiel 2

Ein Verfahren zur Herstellung einer beständigen Dispersion von 2 mm Kapseln einer scheinbaren Dichte von 1,13 gm/cm³ mit einer Wand aus Carrageengel, modifiziert mit Johannisbrotkernschleim mit einem Titanäoxyd/flüssiges Paraffinkern bei einer Beladung von vier Kapseln pro cm³ Medium in einem tonstrukturierten Medium von 1,12 gm/cm³ Dichte aus folgender für Geschirrspülen geeigneter Zusammenstellung.

	<u>Gew. %</u>
Natriumalkyl C ₈ -C ₁₃ Benzolsulfonat	11,1
Natrium C ₁₄ :C ₁₆ Olefinsulfonat	16,7
Cocosölmonoäthanolamid	5,5
Natriumxyloisulfonat	5,0

	<u>Gew. %</u>
Harnstoff	2,0
"Laponite S" (Warenzeichen)	1,0
Natriumsulfat und -chlorid	5,0
Kaliumsulfat	1,0
Zitronensäure	1,0
Wasser	<u>51,7</u>
	100,0

Die obigen Kapseln, benetzt durch eine 5%ige Kaliumchloridlösung aus ihrer Lagerung, werden in ein 250 cm³ Gefäss mit konischem Boden fallen gelassen, welches einen Luftauslass besitzt und etwa 100 cm³ Trägerflüssigkeit einer Dichte von 1,07 und einer Viskosität von 30 Centipoisen enthält. Der Ansatz der Flüssigkeit ist der folgende:

	<u>Gew. %</u>
Natriumalkyl C ₈ -C ₁₃ benzolsulfonat	2,8
Natrium C ₁₄ :C ₁₆ olefinsulfonat	4,2
Cocosölmonoäthanolamid	1,4
Natriumxylobsulfonat	1,3
Harnstoff	0,5
Natriumsulfat und -chlorid	4,3
Kaliumsulfat	1,0
Zitronensäure	0,3
Wasser	<u>84,2</u>
	100,0

Das Gefäss wird mit Trägerflüssigkeit vollgepumpt, die Entlüftung geschlossen und eine 7 mm Durchmesser Leitung am Boden des Gefässes wird geöffnet. Mehr Trägerflüssigkeit wird in das Gefäss in einem Verhältnis von etwa 5 cm³/Min. eingepumpt und ein dichter Strom von Kapseln in Trägerflüssigkeit (mit einem Gehalt von etwa 40 Volum-% Kapseln) verlässt den Boden des Gefässes. Das Ende der 7 mm Durchmesser Leitung ist konzentrisch in einem Rohr von 25 mm Durchmesser gelegen. Das grössere Rohr führt flüssiges Medium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 120 cm³/Min. Die Kapseln verlassen die 7 mm Durchmesser Leitung und tauchen in das flüssige Medium in einem Verhältnis von etwa 480/Min. ein.

Beispiel 3

Ein Verfahren zur Herstellung beständiger Dispersion n aus 5 mm Durchmesser Kapseln einer scheinbaren Dichte von $1,07 \text{ gm/cm}^3$ mit einer Wand aus Polyvinylalkohol ("Elvanol 52-22" Warenzeichen), verstärkt durch Vernetzung mit mit einem Kern aus Zitronenöl bei einer Beladung mit einer Kapsel pro 2 cm^3 in einer micellar-strukturierten Flüssigkeit einer Dichte von 1,075 aus folgender für Geschirrspülen geeigneter Zusammenstellung (beschrieben in der GB-Anmeldung Nr.31090/70).

	<u>Gew. %</u>
Natriumlauryl 3ÄO sulfonat	27,6
Laurylalkohol	3,4
Dibutylphthalat	2,0
Natriumchlorid	9,0
Äthanol	5,6
Wasser	<u>52,4</u>
	100,0

Die obigen Kapseln, benetzt mit einer 5%igen Natriumsulfatlösung aus ihrer Lagerung, werden in ein 250 cm^3 Gefäß mit konischem Boden fallen gelassen, welches einen Luftauslass besitzt und etwa 100 cm^3 Trägerflüssigkeit von $1,03 \text{ gm/cm}^3$ Dichte und einer Viskosität von 35 Centipoisen enthält.

Der Ansatz der Trägerflüssigkeit ist der folgende:

	<u>Gew. %</u>
Natriumlauryl 3ÄO sulfat	8
Laurylalkohol	0,5
Äthanol	5
Wasser	81,5
Natriumchlorid	<u>5</u>
	100,0

Das Gefäß wird mit Trägerflüssigkeit vollgepumpt, die Entlüftung geschlossen und eine 11 mm Durchmesser Leitung am Boden des Gefäßes geöffnet. Mehr Trägerflüssigkeit wird in das Gefäß in einem Verhältnis von etwa $17 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ eingepumpt und ein dichter Strom aus Kapseln in Trägerflüssigkeit (mit einem Gehalt von etwa 40 Vol.-% Kapseln) verlässt das

Gefäss an seinem Boden. Das Ende der 11 mm Durchmesser Leitung ist konzentrisch in in m grösseren Rohr von 40 mm Durchmesser gelegen. Das grössere Rohr führt flüssiges Medium mit einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa $180 \text{ cm}^3/\text{Min.}$ Kapseln verlassen die 11 mm Durchmesser Leitung und tauchen in das flüssige Medium in einem Verhältnis von etwa 100/Min. ein.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung einer beständigen Suspension aus zerbrechlichen in einem suspendierenden flüssigen Medium gleichmässig dispergierten Körpern, dadurch g e k e n n - z e i c h n e t , dass die Körper in einer Trägerflüssigkeit mitgenommen werden, um eine Mischung zu ergeben, welche im Gleichstrom mit dem Medium in einen Behälter eingespeist wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass das flüssige Medium durch Einschluss von einem Ton suspendierend gemacht wurde.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die Trägerflüssigkeit eine Viskosität von 2-100 Centipoisen und eine Dichte besitzt, welche von der Dichte der Körper um $0,02-0,05 \text{ gm/cm}^3$ verschieden ist.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die Körper Kapseln aus einem einen wasserlöslichen Film bildenden Polymer als Einkapselungsmaterial sind.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1-3, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die Körper Kapseln aus einem natürlichen oder synthetischen Polymer oder Gel als Einkapselungsmaterial sind.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass die Kapsel Mineralöl als Kernmaterial enthält.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch g e k e n n z e i c h n e t , dass das flüssige Medium ein Detergens ist.

7